

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許出願公告番号

特公平7-91262

(24)(44)公告日 平成7年(1995)10月4日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C07C 327/22				
C08F 20/58	MMU			
	MMV			

発明の数1(全4頁)

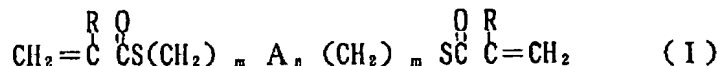
(21)出願番号	特願昭62-20589	(71)出願人	999999999 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
(22)出願日	昭和62年(1987)2月2日	(72)発明者	今井 雅夫 神奈川県横浜市瀬谷区橋戸1-11-10
(65)公開番号	特開昭63-188660	(72)発明者	金村 芳信 神奈川県鎌倉市台4-5-45
(43)公開日	昭和63年(1988)8月4日	(72)発明者	笹川 勝好 神奈川県横浜市港北区新吉田町1510番地
		審査官	佐藤 修
		(56)参考文献	特開 昭63-162671(JP, A)

(54)【発明の名称】 新規な含硫脂肪族(メタ)アクリレート

【特許請求の範囲】

タ)アクリレート。

【請求項1】一般式(I)で表される含硫脂肪族(メ



(式中、Aは酸素または硫黄、Rは水素またはメチル基を示し、mは1または2、nは0または1の整数である。ただし、Rがメチル基の場合は、mは2、nは0の整数である)

【発明の詳細な説明】

(産業上の利用分野)

本発明は、アクリル樹脂もしくはメタクリル樹脂の原料として有用な、新規な含硫脂肪族(メタ)アクリレートに関する。

(従来の技術)

エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレートは、ポリアクリレートやポリメタクリレート樹脂の改質、すなわち架橋に利用されている。

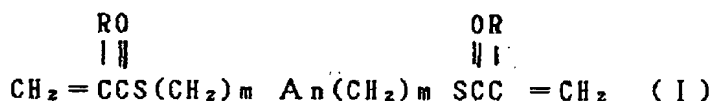
(発明が解決しようとする問題点)

本発明者らは、アクリル樹脂やメタクリル樹脂をレンズ用などの光学部品用の樹脂として利用することを研究しているが、二官能性モノマー類としてエチレングリコールジアクリレートやジエチレングリコールジメタクリレートを用いると高屈折率は望めず、また一官能性モノマ

ーとしてベンゼンチオールアクリレート、 β -ナフタレンチオールメタクリレートを他の二官能性モノマー類と共重合させ得られる樹脂は可視光内での屈折率の分散が大きく（アッペ数が小さく）利用価値が小さい。

（問題点を解決するための手段）

本発明者らは、分散を小さく維持しながら屈折率の高度な樹脂を得るため含硫二官能性モノマーの研究を鋭意行った。

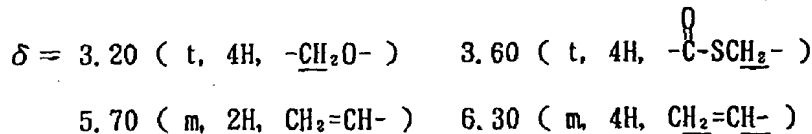


（式中、Aは酸素または硫黄、Rは水素またはメチル基を示し、mは1または2、nは0または1の整数である。ただし、Rがメチル基の場合は、mは2、nは0の整数である）。

本発明の新規な含硫脂肪族（メタ）アクリレートは、具体的には、エタンジチオールジアクリレート、2,2'-オキシジエタンチオールジアクリレート、2,2'-チオジエタンチオールジアクリレート、1,4-ブタンジチオールジアクリレートおよび1,4-ブタンジチオールジメタクリレート等が例示される。

これらの化合物はエタンジチオール、2,2'-オキシジエタンチオール、2,2'-チオジエタンチオールまたは1,4-ブタンジチオールとアクリル酸クロライドまたはメタクリル酸クロライドとを、溶媒中で塩酸捕集剤の存在下でエステル化反応を行うことにより得られる。すなわち、合成反応は溶媒、たとえばヘキサン、ベンゼン、トルエン、クロロホルムなどのような原料類と反応性を有しない溶媒中、原料エタンジチオール、2,2'-オキシジエタンチオール、2,2'-チオジエタンチオールまたは1,4-ブタンジチオール1モルに対してアクリル酸クロライドまたはメタクリル酸クロライド2~2.5モルを加え反応液温-10℃~30℃、好ましくは-10℃~10℃に保ちトリエチルアミンのような塩酸捕集剤を加えて反応を進める。反応終了後、反応液を希アルカリ水溶液、次いで水で洗浄し溶媒を留去して、本発明の含硫脂肪族（メタ）アクリレートを得ることができる。

NMR δ (CDCl₃)



実施例2

2,2'-チオジエタンチオール9部、クロロホルム200部、アクリル酸クロライド12.2部を混合し反応液温-5℃~0℃に保ちながらトリエチルアミン13.8部を30分かけて滴下した。滴下終了後、5%炭酸水素ナトリウム水

その結果、含硫脂肪族（メタ）アクリレートを用いることにより、この目的を達成し得ることを見出し、本発明に到った。

すなわち、本発明は、アクリル樹脂もしくはメタクリル樹脂の原料として有用な、新規な一般式（I）で表される含硫脂肪族（メタ）アクリレートを提供するものである。

（作 用）

本発明の含硫脂肪族（メタ）アクリレートは単独またはジエチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレートなどの不飽和カルボン酸エステルとともに、加熱重合させることにより従来のジエチレングリコールジアクリレートやエチレングリコールジアクリレートをを用いた樹脂に比べ高度のアッペ数を維持しながら高い屈折率を有する含硫アクリル樹脂または含硫メタクリル樹脂を得ることができ、光学部品用に有用である。

（実施例）

以下、実施例を示すが実施例中の部は重量部を示す。

実施例1

2,2'-オキシジエタンチオール9部、クロロホルム200部、アクリル酸クロライド13.6部を混合し反応液温-5℃に保ちながらトリエチルアミン15.4部を35分かけて滴下した。滴下終了後、5%炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄した後、水洗浄しクロロホルム層を濃縮した。濃縮物はクロマトグラム法で精製して、無色のシロップ状の2,2'-オキシジエタンチオールジアクリレート3部を得た。

	C	H	S
元素分析値 (%)	48.42	6.03	25.45
計算値 (%)	48.76	5.73	26.03
(C ₁₀ H ₁₄ O ₃ S ₂ として)			

溶液で洗浄した後、水洗浄しクロロホルム層を濃縮した。濃縮物はクロマトグラム法で精製して、無色のシロップ状の2,2'-チオジエタンチオールジアクリレート3.6部を得た。

C	H	S
---	---	---

元素分析値 (%)	45.26	5.62	37.11
計算値 (%)	45.77	5.38	36.66

(C₁₀H₁₄O₂S₃として)

NMR δ (CDCl₃)

δ = 2.85 (m, 4H, -CH₂S-) 3.15 (m, 4H, -C(=O)-SCH₂-)

5.70 (m, 2H, CH₂=CH-) 6.35 (m, 4H, CH₂=CH-)

6.30 (m, 4H, CH₂=CH-)

実施例 3

実施例 1 の 2, 2' -オキシジエタンチオール 9 部をエタンジチオール 6.1 部に代える以外は実施例 1 と同様に行い無色のシロップ状のエタンジチオールジアクリレート 2.5 部を得た。

	C	H	S
元素分析値 (%)	47.79	5.02	31.59
計算値 (%)	47.50	4.98	31.70

(C₈H₁₀O₂S₂として)

NMR δ (CDCl₃)

δ = 3.50 (s, 4H, -SCH₂CH₂S-) 5.70 (m, 2H, CH₂=CH)

NMR δ (CDCl₃)

δ = 1.50 (m, 4H, -CH₂CH₂-) 2.00 (s, 6H, CH₃-)

3.40 (m, 4H, -CSCH₂-)

5.60 (m, 2H, CH₂=C-CH₃) 6.55 (m, 2H, CH₂=C-CH₃)

参考例 1

2, 2' -オキシジエタンチオールジアクリレート 54 部、ジエチレングリコールジメタクリレート 6 部およびラウロイルパーオキサイド 0.01 部を混合し均一とした液をガラスモールドとエチレン-酢酸ビニル共重合体からなるガasketで構成されたモールド型中に注入した。次いで最初 30℃ で重合を開始し 6 時間後に 70℃ になる様に徐々に温度を上昇させた。更に 80℃ で 2 時間重合した後ガasketおよびモールドから重合体を取り出した。重合体は更に 90℃ で 2 時間重合した。この重合体は屈折率 1.58、アッペ数 37 であり無色透明で加工性、耐衝撃性も良好であった。

尚、屈折率およびアッペ数はブリリッヒ型屈折率で 20℃ で測定した。また加工性は眼鏡レンズ加工用の玉摺り機で研削し研削面が良好なものを良 (○) とし、目づまりを起こして研削しえないものを不良 (×) とし、耐衝撃性は中心厚が 2mm の平板を用いて FDA 規格に従って鋼球落下試験を行ない割れないものを良 (○) とした。

参考例 2

2, 2' -エチオジエタンチオールジアクリレート 40 部、エチレングリコールジメタクリレート 10 部およびジクミ-

実施例 4

実施例 1 の 2, 2' -オキシジエタンチオール 9 部を 1, 4-ブタンジチオール 7.9 部に、アクリル酸クロライド 13.6 部をメタクリル酸クロライド 14.1 部に代える以外は実施例 1 と同様に行い無色のシロップ状の 1, 4-ブタンジチオールジメタクリレート 3.1 部を得た。

	C	H	S
元素分析値 (%)	55.50	7.13	24.95
計算値 (%)	55.78	7.02	24.82

(C₁₂H₁₈O₂S₂として)

ルパーオキサイド 0.01 部を混合し均一とした液をガラスモールドとエチレン-酢酸ビニル共重合体からなるガasketで構成されたモールド型中に注入した。次いで最初 30℃ で重合を開始し 6 時間後に 70℃ になる様に徐々に温度を上昇させた。更に 80℃ で 2 時間重合した後ガasketおよびモールドから重合体を取り出した。重合体は更に 90℃ で 2 時間重合した。この重合体は屈折率 1.61、アッペ数 36 であり無色透明で加工性、耐衝撃性も良好であった。

参考例 3 ~ 4

参考例 1 の 2, 2' -オキシジエタンチオールジアクリレート 54 部を 1, 4-ブタンジチオールジアクリレート 54 部または 1, 4-ブタンジチオールジメタクリレート 54 部にそれぞれ代える以外は参考例 1 と同様に行い重合体を得た。

参考例 5

参考例 2 の 2, 2' -エチオジエタンチオールジアクリレート 40 部をエタンジチオールジアクリレート 40 部に代える以外は参考例 2 と同様に行い重合体を得た。

比較例 1

参考例 1 の 2, 2' -オキシジエタンジアクリレート 54 部

とジエチレングリコールジメタクリレート 6 部をジエチレングリコールジアクリレート 60 部単独に代える以外は参考例 1 と同様に行い重合体を得た。

比較例 2

参考例 2 の 2, 2' -チオジエタンチオールジアクリレ-

ト 40 部とエチレングリコールジメタクリレート 10 部をベンゼンチオールアクリレート 30 部とエチレングリコールジアクリレート 30 部に代える以外は参考例 2 と同様に行い重合体を得た。これらの重合体の屈折率、アッペ数、加工性および耐衝撃性の試験結果を表 1 に示す。

表

1

	含硫脂肪族不飽和カルボン酸エステル	脂肪族不飽和カルボン酸エステル	η_d	ν_d	加工性	耐衝撃性
参考例 1	2, 2'-オキシジエタンチオールジアクリレート	ジエチレングリコールジメタクリレート	1.58	37	○	○
// 2	2, 2'-チオジエタンチオールジアクリレート	エチレングリコールジメタクリレート	1.61	36	○	○
// 3	1, 4-ブタンジチオールジアクリレート	ジエチレングリコールジメタクリレート	1.58	36	○	○
// 4	1, 4-ブタンジチオールジメタクリレート	ジエチレングリコールジメタクリレート	1.58	37	○	○
// 5	エタンジチオールジアクリレート	エチレングリコールジメタクリレート	1.60	38	○	○
比較例 1	—	ジエチレングリコールジアクリレート	1.49	58	○	○
// 2	ベンゼンチオールアクリレート	エチレングリコールジアクリレート	1.59	31	○	○